

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/PTO 31 JAN 2005 PCT/NO03/00263

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OSLO PATENTKONTOR AS
Postboks 7007M
N-0306 Oslo
Norway

Nr.

29

O.Nr.

Mottatt

29 SEPT. 2003

Går til:

S

IMPORTANT NOTIFICATION

Date of mailing (day/month/year) 24 September 2003 (24.09.03)	
Applicant's or agent's file reference 154874/LET	
International application No. PCT/NO03/00263	International filing date (day/month/year) 30 July 2003 (30.07.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 31 July 2002 (31.07.02)
Applicant SØRLANDETS TEKNOLOGISENTER AS et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
31 July 2002 (31.07.02)	20023647	NO	27 Augu 2003 (27.08.03)
15 July 2003 (15.07.03)	20033207	NO	27 Augu 2003 (27.08.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.87.20

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA (Fax 338-87-20)

Telephone No. (41-22) 338 9678



KONGERIKET NORGE
The Kingdom of Norway

Rec'd PCT/PTO 31 JAN 2005
PCT/NO 03/00263
REC'D 27 AUG 2003
WIPO PCT

Bekreftelse på patentsøknad nr
Certification of patent application no

2002 3647

➤ Det bekreftes herved at vedheftede dokument er nøyaktig utskrift/kopi av ovennevnte søknad, som opprinnelig inngitt 2002.07.31

➤ *It is hereby certified that the annexed document is a true copy of the above-mentioned application, as originally filed on 2002.07.31*

2003.08.22

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Line Reum

Line Reum
Saksbehandler



PATENTSTYRET
Styret for det industrielle rettsvern

PATENTSTYRET

02-07-31*20023647

31. juli 2002
FWM/hmm
O: 151285

lc

Søker:
Sørlandets Teknologisenter AS
Televeien 3
4879 GRIMSTAD

Oppfinner:
Per Kristian Egeberg

Tittel:
Fremgangsmåte og reaktor for fremstilling av høyrent
silisium, samt anvendelse av fremgangsmåten og reaktoren
ved fremstilling av høyrent silisium fra uraffinert
silisium

Oppfinnelsens område

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av rent silisium, av solcellekvalitet, ved reduksjon av triklorsilan med hydrogen, samt et apparat for utførelse av fremgangsmåten. Mer spesielt vedrører oppfinnelsen en integrert fremgangsmåte eller fremstilling av silisium av solcellekvalitet fra silisium av lavere kvalitet. Fremstilling av elementært silisium ved reduksjon av silantriklorid er velkjent. US Patent nr. 4.457.258 viser fremstilling av flytende silisium ved at en blanding av triklorsilan og hydrogen føres inn i en kolonne inneholdende silisiumnitridpartikler som er oppvarmet til over silisiumets smeltepunkt. Det dannede silisium renner ned gjennom kolonnen og oppsamles under denne i form av en smelte, som ytterligere kan renses ved krystallisering. Hydrogenklorid dannet ved reduksjon av silantriklorid fjernes fra toppen av kolonnen.

I US Patent nr. 4.668.493 er vist en fremgangsmåte ved fremstilling av silisium ved termisk spalting av silan ved at silan (SiH_4) spaltes termisk, innmatningsgassen omfattende silan og hydrogen innføres i et reaktorkammer hvor temperaturen holdes over silisiumets smeltepunkt. Dannet silisium oppsamles i bunnen av reaktoren for etterfølgende avtapping og eventuell ytterligere rensing.

Selv om den spesielle reaktor beskrevet i US Patent nr. 4.668.493 er spesielt velegnet for termisk spalting av silan er det også nevnt at den kan anvendes for silisiumtetraklorid eller triklorsilan.

US Patent nr. 4.102.764 beskriver fremgangsmåten ved fremstilling av rent silisium ved innføring av en silisiumforløper så som silantetraklorid, samt hydrogen inn i et lysbueoppvarmet reaksjonskammer. Bruken av dette reaksjonskammer er vist innarbeidet i en integrert prosess for fremstilling av silisium, utgående eksempelvis fra silisiumdioksid som reduseres med karbon, det dannede urene silisi-

um omsettes med hydrogenklorid. Etter rensing blir det dannede silanklorid innført i det nevnte lysbueoppvarmede reaksjonskammer, hvorfra flytende silisium avtappes og ikke-omsatte silanklorider, hydrogen og HCl føres til en utløpsseparator, fra hvilken silankloridene føres tilbake til lysbuereaktoren for ytterligere omsetning, fraskilt HCl etter oppfriskning med HCl anvendes for omdannelse av silisium til silaner.

US Patent nr. 4.176.166 viser en fremgangsmåte ved fremstilling av rent silisium ved kontinuerlig blanding av hydrogen og minst ett halogenert silan i gassformig tilstand rett over en dam av flytende silisium. Hydrogenet innføres i et tilførselsrør anordnet koaksialt i et ytre rør gjennom hvilket de gassformige silaner innføres. Silisiumet dannet ved reaksjonen oppsamles i «dammen» av flytende silisium og avtappes til et underliggende kammer hvorfra flytende silisium kan avtappes for støping i en form.

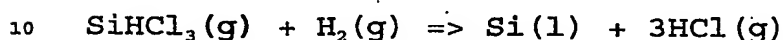
En eller flere ulemper ved de kjente fremgangsmåtene ved fremstilling av flytende silisium ved reduksjon av triklorsilan med hydrogen er

1. Krav til stort overskudd av hydrogen for kvantitativ reduksjon av triklorsilan.
2. Prematur dekomponering av triklorsilan og gjengroing av tilførselsrør.
3. Tetting av utførselsrør med partikler dannet i reaktoren.
4. Kontinuerlig drift.
5. Forurensning.

Ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte elimineres helt eller delvis de ovenfor nevnte ulemper.

Beskrivelse av oppfinnelsen

I henhold til foreliggende oppfinnelse fremstilles rent silisium ved reduksjon av silantriklorid med hydrogen i en reaktor ved at flytende silantriklorid tilføres reaktoren via et rør som er anordnet koaksialt i et ytre rør gjennom hvilket innføres hydrogengass. Den nedre del av reaktoren holdes ved silisiumets smeltepunkt, ca. 1410°C og den øvre del ved omgivelsestemperatur. Flytende silisium dannes i henhold til følgende reaksjonsligning :



Oppfinnelsen vedrører også en reaktor for utførelse av fremgangsmåten, samt anvendelse av denne i et integrert, tilnærmet lukket system for fremstilling av høyrent silisium fra et silisiumråmateriale.

Kort beskrivelse av tegningene

Fig. 1 viser skjematisk en reaktor for anvendelse for utførelse av foreliggende fremgangsmåte og fig. 2 viser skjematisk et integrert system for fremstilling av høyrent silisium. Reaktoren (1) omfatter en rørenhet (2) bestående av et rør (3) anordnet koaksialt med et ytre rør (4) gjennom hvilket hydrogengass innføres, flytende silantriklorid innføres gjennom det koaksialt anordnede rør (3) og dannet hydrogenkloridgass og overskudd av hydrogen utføres gjennom et utløp (5). Det dannede produkt, nemlig flytende silisium utføres via et overløpsrør (6). Reaktorens indre er på i og for seg kjent måte utformet av et inert materiale så som silisiumnitrid, silisiumkarbid eller kvarts, hvorved forurensning av det dannede silisium nedsettes. Ved hjelp av det nye reaksjonskammer gir det følgende fordeler:

1. Dekomponering foregår i en temperaturgradiens som gjør at sekundære reaksjoner gir forbedret omdannelsesgrad.

2. Prematur dekomponering forhindres ved:

2.1 gassene tilføres i separate rør,

2.2 hydrogen benyttes for å avkjøle tilførselsrøret for triklorsilan,

2.3 triklorsilanet injiseres flytende gjennom et kapilærrør, derved oppnås en avkjølende virkning ved at A) triklorsilanet fordampes under passering gjennom røret, og B) ved det betydelige trykkfall og ekspansjon som finner sted når triklorsilan forlater damprøret,

2.4 avstanden fra smeltens overflate kan økes fordi gassene har så høy utgangshastighet at de «skytes» ned mot smeltens overflate. Derved kan injeksjonsrøret plasseres høyt i dekomponeringskammeret, der temperaturen er lavere,

2.5 det benyttes ikke forvarming av reaktorgassene.

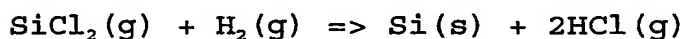
3. Utførselsrøret for avgassene er plassert lengst mulig fra dekomponeringssonen hvor partikler dannes og lavere utgangstemperatur forhindrer fortsatt dekomponering i avløpssystemet.

4. Nivået av flytende silisium reguleres ved konstant nivå i avløpsrøret.

I det etterfølgende skal beskrives fremstilling av rent silisium ved anvendelse av en reaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse. Det ble anvendt silantriklorid som kilde for silisiumfremstillingen, men det er åpenbart at man kan anvende andre silisiumforløpere så som silan, silisiumtetraklorid, samt andre halogenerte silaner. Silantriklorid er det foretrukne utgangsmaterialet for fremstilling av rent silisium, fordi silantriklorid lett lar seg holde ved å omsette silisium med HCl.

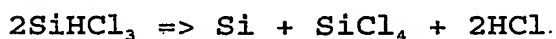
Preliminære forsøk med en gjennomstrømningsreaktor hvor silantriklorid ble ført gjennom en reaktor med varierende mengde tilsatt hydrogen. I en slik gjennomstrømningsreaktor

vil overskudd av hydrogen føre til større omsetning av silantriklorid til silisium. Imidlertid vil anvendelse av en reaktor som eksempelvis beskrevet i US Patent nr. 4.176.166 vil et stort overskudd av hydrogen, ved temperaturen som hersker nær det smeltede silisium føre til dannelse av silisiumdikloridgass. Ved foreliggende fremgangsmåte og ved anvendelse av det nye reaktorsystem, med en stor temperaturgradient mellom overflaten av det smeltede silisium og den øvre del av reaktoren, vil det føre til at silisiumdiklorid vil reagere med overskuddet av hydrogen etter følgende formel:



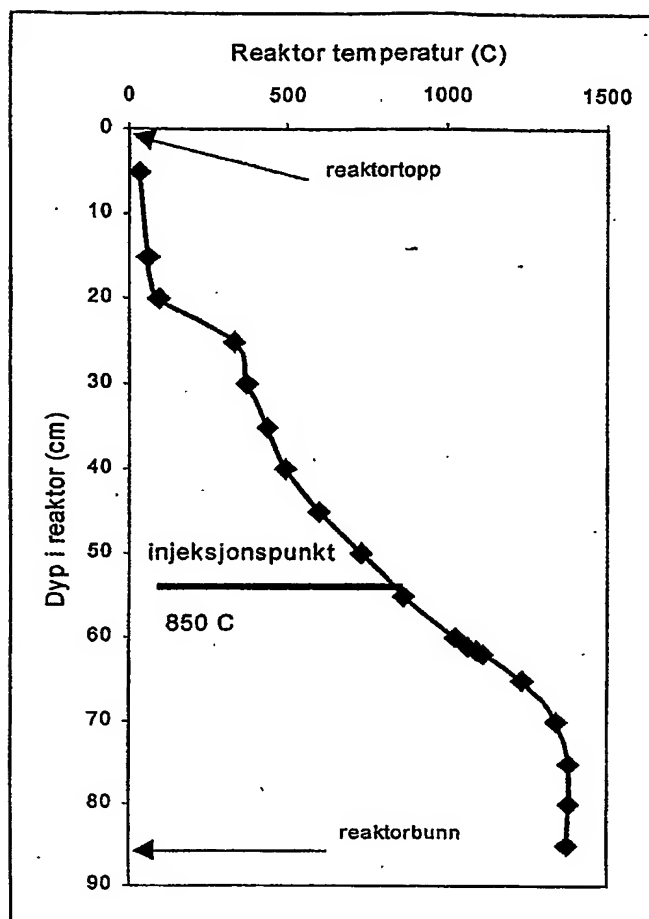
Det dannede faste silisium vil falle ned i silisiumsmelten. På denne måte kan tap av silisium i form av SiCl_2 unngås og utbyttet økes.

Preliminære forsøk har ved Gc-analyse av utgangsgasser vist et utbytte av Si på ca. 80% med et $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$ blandingsforhold i injeksjonsgassen på 6:1. Utgangsgassen inneholdt i dette forsøk kun ca. 2% SiCl_4 , som antas dannet ved reaksjonen



Eksempel

Det ble anvendt en vertikal reaktor, høyde 85 cm, indre diameter 4,5 cm, lukket i bunn og med en etablert temperaturgradient som vist i den etterfølgende graf.



Temperaturprofil i reaktor

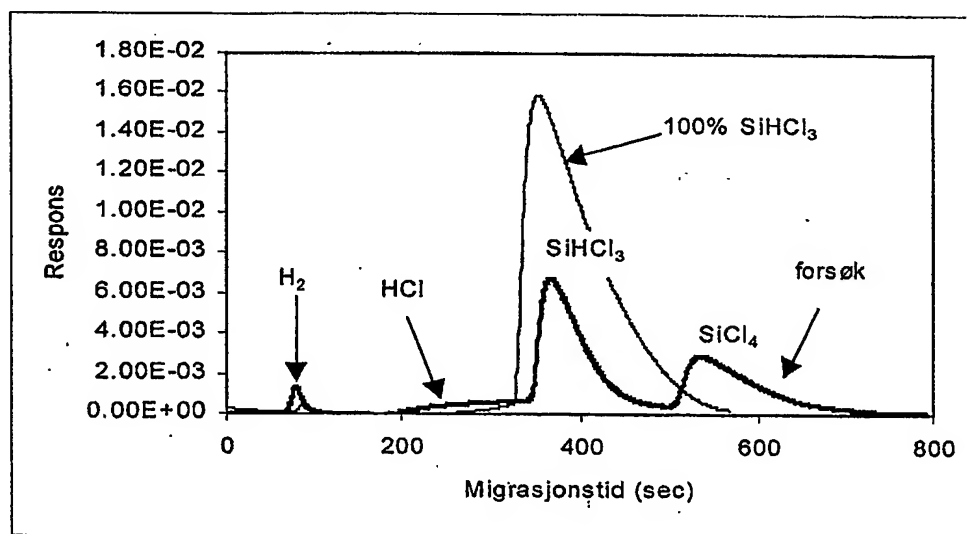
Reaktoren var forsynt med et innløpssystem omfattende et indre stålrør med en diameter på 0,25 mm anordnet inne i et ytre stålrør med en indre diameter på 2,18 mm. SiHCl₃ ble tilført ved hjelp av en høytrykkspumpe (0,2 ml/min) svarende til ca. 50 ml/min. gass ved STP. Hydrogengass ble innført gjennom det ytre rør i en mengde på 50 ml/min. Det ble anvendt det teoretiske laveste H₂:SiHCl₃ blandingsforhold som kan tenkes, for derved å indikere den minst tenkelige kjøleeffekt av hydrogengassen som innføres. Hensikten med dette forsøk var derfor ikke å oppnå en høyest mulig grad av konvertering av innført silantetriklorid.

Det mest signifikante resultat av dette forsøk som forløp i tre timer var at det ikke var tegn til gjengroing av tilførselssystemet. Som forventet ble det ved forsøket ob-

serverte lavere konvertering av SiHCl_3 , som tilskrives:

1) lavt $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$ -blandingsforhold og på grunn av reaktordimensjonene hvor den indre diameter var relativt liten i forhold til høyden, med den følge at en mindre andel av injeksjonsgassen nådde ned i høytemperatursonen. Det sistnevnte forhold anses ikke å være en vesentlig innvending, da det enkelt kan omgås ved valg av et annet forhold mellom dimensjon og injeksjonssystemet og reaktordimensjonen.

De erholdte resultater fremgår av den etterfølgende graf som viser resultater av analyse av reaktorgassen etter oppnådd steady state og sammenligner denne med hvordan signalet ville ha vært uten noen form for konvertering (100% SiHCl_3). I dette forsøk ble det oppnådd ca. 70% konvertering av SiHCl_3 , og ca. 26% ble gjenfunnet som SiCl_4 i avgassen. Resultatene fremgår av den etterfølgende graf:

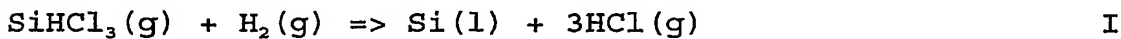


Grafen viser resultatet av analysen av reaktorgassen etter oppnådd steady state (forsøk) og sammenlikner denne med hvordan signalet ville vært uten noen form for konvertering (100% SiHCl_3). I dette forsøket ble det oppnådd omlag 70% konvertering av SiHCl_3 , ca. 26% av dette ble gjenfunnet som SiCl_4 i "eksos gassen".

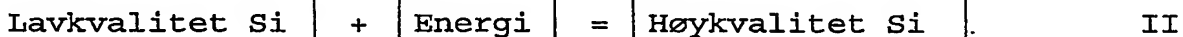
Det er åpenbart at en høyere konvertering ville ha blitt oppnådd ved anvendelse av et overskudd av hydrogen i forhold til den innførte støkiometriske mengde. Den anvendte forsøksreaktor var ikke forsynt med et avløp for det flytende silisium som avsatte seg i bunnen og på sidene i den nedre, varme del av reaktoren.

I henhold til et ytterligere trekk ved oppfinnelsen vedrører denne som tidligere nevnt, en fremstilling av silisium i en tilnærmet lukket prosess som kan sammenfattes slik:

- 10 Formålet med prosessen er å produsere silisium med solcellekvalitet (Solar grade Silicon, SOG) ved å spalte $\text{SiHCl}_3(\text{g})$ direkte til flytende silisium ved ca. 1420°C i nærvær av stort overskudd av hydrogen:



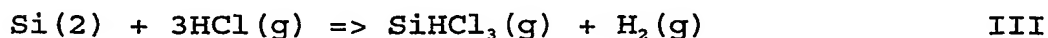
- 15 Ved å integrere produksjon av $\text{SiHCl}_3(\text{g})$ i prosessen oppnås en i prinsippet lukket prosess uten avfallsprodukter:



Det er den nye reaktor (8 i Figur 2) som gjør denne nye prosessen mulig. For øvrig er prosessen (Figur 1) sammensatt av kjent teknologi.

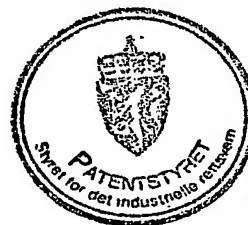
Oversiktsbeskrivelse

Nummereringen benyttet her refererer seg til nummereringen i Figur 2. $\text{SiHCl}_3(\text{g})$ fremstilles i en fluidisert sjiktreaktor (3) ved reaksjon mellom lavkvalitet silisium (1) og HCl (2):



Ved nøye kontroll av reaksjonsbetingelsene er det mulig å oppnå inntil 99% utbyttet av triklorsilan. Biprodukter fra reaksjon III og hydrogen separeres fra SiHCl_3 i et rensetrinn (4) basert på destillasjon, eventuelt partiell kondensering. Etter separasjon føres kondensert triklorsilan og hydrogen til separate lagringstanker (5 og 6). Triklorsilan injiseres i dekomponeringskammeret (8) i flytende form (5) ved hjelp av en pumpe (7). Hydrogen (6) injiseres separat i dekomponeringskammeret.

- 10 Etter reaksjon separeres (9) hydrogen og saltsyregass ved hjelp av membranteknologi etter fjerning av tetraklorsilan og andre biprodukter ved kondensering (9). Hydrogen og saltsyredamp resirkuleres til lagringstankene (6) og (2). Tetraklorsilan og eventuelt andre $\text{Si}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ forbindelser føres til et forbrenningsanlegg (10) for produksjon av mikrosilika (SiO_2).
- 15



P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av silisium av solcellegrad ved termisk spaltning av en silisiumforløper, særlig silantriklorid i nærvær av et overskudd av hydrogen
5 ved separat innføring av hydrogengass og silantriklorid i et vertikalt anordnet reaksjonskammer i hvis nedre del holdes en dam av flytende silisium mot hvis overflate reaktantene rettes og reagerer under dannelsen av hovedsakelig elementært silisium og hydrogenklorid, dannede avgasser omfattende hydrogenkloridgass, ikke omsatt silantriklorid og
10 dannede biprodukter trekkes av fra kolonnens øvre del, dannet silisium trekkes av fra bunnen av reaktoren, k a r a k t e r i s e r t v e d at flytende silantriklorid ved omgivelsestemperaturen innføres gjennom et rør
15 anordnet koaksialt i et tilførselsrør for hydrogengass hvorved hydrogengassen fungerer som et kjølemedium for det innførte triklorsilan, i reaktoren holdes en steil temperaturgradient, og ved rask ekspansjon av triklorsilan og hydrogengass føres reaktoren med stor hastighet mot over-
20 flaten av det smeltede silisium og bringes til reaksjon, i den nedre varme del av reaktantene, under dannelsen av elementært silisium, saltsyregass føres ut av toppen av reaktoren, eventuelt dannet silisiumdiklorid omsettes med overskudd av hydrogen i den øvre del av reaktoren og faller ned
25 som partikkelformig fast silisium.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i den nederste del av reaktoren holdes ved en temperatur over smeltepunktet for silisium og den kaldeste øvre del holdes
30 ved en temperatur under 400°C.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at nivået av flytende silisium i reaktoren holdes konstant ved hjelp av et system for kontinuerlig avtapping.

4. Reaktor for anvendelse ved utførelse av fremgangsmåten ifølge de foregående krav, omfattende én med en inert foring, langstrakt beholder (1) forsynt med et injeksjonssystem (2) for en silisiumforløper, fortrinnsvis silan-
5 tetraklorid, og hydrogen, et utløp (5) for ikke-omsatt hydrogen, HCl og eventuelle biprodukter og et konstant nivå uttapningssystem (6) for dannet, flytende silisium,
k a r a k t e r i s e r t v e d at innløpssystemet (2) omfatter et ytre rør (4) for innføring av hydrogengass og
10 et med røret (4) anordnet koaksialt et rør (3) for innføring av flytende silisiumforløper.

5. Anvendelse av fremgangsmåten ifølge krav 1-3 og anordningen ifølge krav 4 ved fremstilling av silisium av solcellekvalitet, i en integrert, tilnærmet lukket prosess eller
15 å omsette ikke-raffinert silisium med hydrogenkloridgass under dannelsen av silantriklorid som innføres i en reaktor ifølge krav 4, ikke-omdannet hydrogen og hydrogenklorid separeres og hydrogenkloridgassen anvendes for omsetning med ytterligere uraffinert silisium og hydrogengassen
20 innføres som en reaktant i prosessen.



S a m m e n d r a g

Silisium av solcellekvalitet fremstilles ved å spalte en silisiumforløper, fortrinnsvis silantetraklorid, i nærvær av et overskudd av hydrogengass, hvor reaktantene innføres i et reaksjonskammer (1) hvis nedre del holdes ved en temperatur over silisiumets smeltepunkt og hvis øvre del holdes ved omgivelsestemperatur. Fremgangsmåten er særpregt ved at silantriklorid innføres flytende i et tilførselsrør (3) som er anordnet koaksialt inne i et ytre rør (4) for innføring av hydrogengass som virker som et kjølemiddel for det innførte flytende silantriklorid. Dannet silisium oppsamles i den nedre del av beholderen (1) og avtappes via et avløpssystem (6). Overskudd av hydrogen og hydrogenklorid avtrekkes via et avløp (5) og kan eventuelt, etter rensning, anvendes som reaktanter i et tilnærmet lukket system for fremstilling av rent silisium fra ikke-raffinert silisium.



1/2

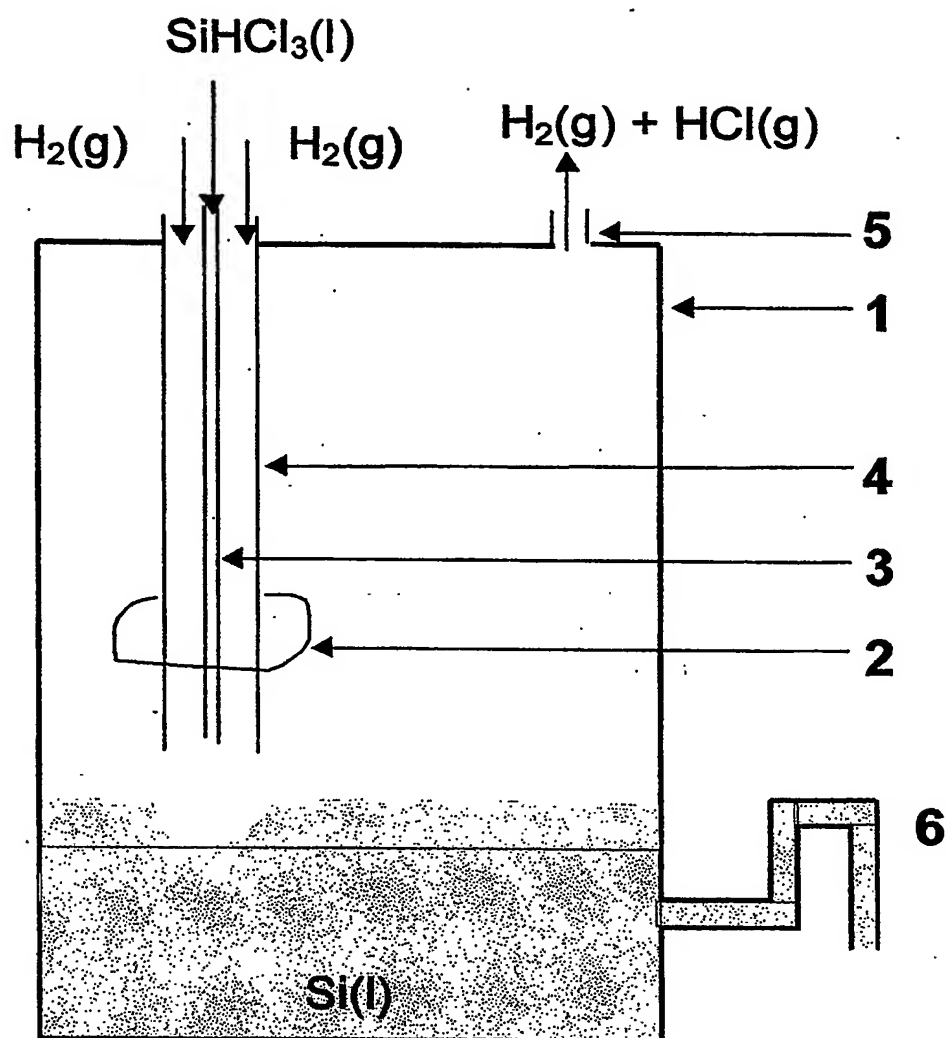
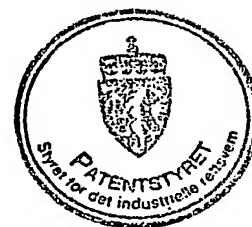


Fig. 1



2/2

